



DEHIDROGENASI

FARIKHA MAHARANI, ST., MT

CONTENTS

01
DEHIDROGENASI



02
REAKSI DEHIDROGENASI



03
MEKANISME DEHIDROGENASI

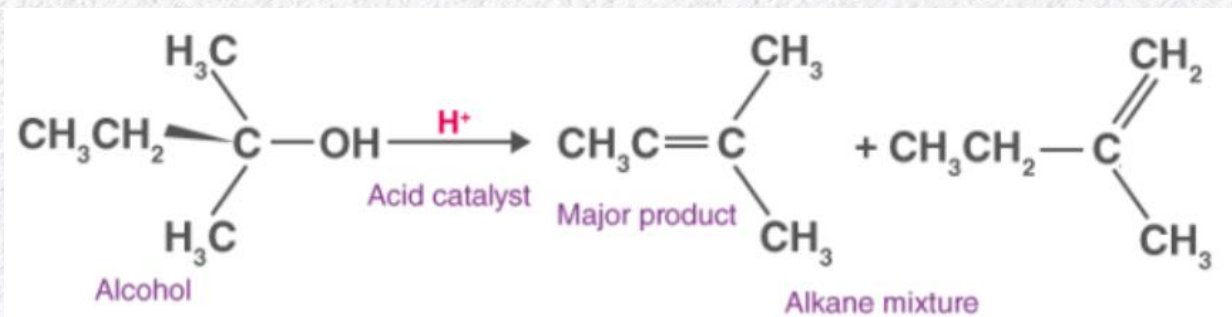


04
REAKSI DEHIDROGENASI DI
INDUSTRI



DEHIDROGENASI

- Dehidrogenasi adalah reaksi kimia yang melibatkan penghilangan hidrogen, biasanya dari bahan molekul organik.
- Dehidrogenasi adalah kebalikan dari hidrogenasi.
- Dehidrogenasi adalah salah satu proses paling penting dalam kimia minyak bumi karena mengubah alkana inert awal menjadi olefin dan senyawa aromatik, titik awal menuju gugus fungsi lainnya.



DEHIDROGENASI

- Reaksi dehidrogenasi diaplikasikan dalam produksi berbagai produk seperti:
 - Hidrogen (H_2),
 - Alkena
 - Sikloalkana,
 - Senyawa aromatik
 - Senyawa imine,
 - Senyawa oksigenated seperti karbonil
- Reaksi dehidrogenasi juga diaplikasikan dalam produksi senyawa intermediate untuk produksi solvent, polymer, rubber, detergent, insecticida, dan pharmasetikal



DEHIDROGENASI

- Dehidrogenasi juga memegang peran penting dalam industri petrokimia terutama dalam perengkahan kilang proses, di mana olefins disintesis dari hidrokarbon jenuh.
- Bahan baku hidrokarbon yang sesuai (misalnya nafta) mengalami perengkahan untuk menghasilkan produk yang penting bagi industri seperti:
 - etilen
 - propilena
 - turunan butena
 - butadiena.



- ✓ Salah satu contoh populer dari reaksi dehidrogenasi yang digunakan secara komersial pada skala besar adalah dehidrogenasi propana untuk membentuk propilena, yang juga bertindak sebagai perantara di dalam itu produksi dari polipropilen.
- ✓ Polipropilena secara luas digunakan sebagai bahan untuk memproduksi termoset polimer.
- ✓ Beberapa contoh lainnya dari reaksi dehidrogenasi adalah pembentukan:
 - butadiena dari butana
 - Benzena diproduksi dari dehidrogenasi sikloheksana
 - dehidrogenasi etilbenzena menjadi stirena.

- ❖ Dehidrogenasi katalitik memainkan peran penting dalam pengembangan cahaya olefin (kisaran karbon C_3-C_4), kisaran deterjen (kisaran karbon $C_{10}-C_{13}$), dan dehidrogenasi menjadi stirena oleh etilbenzena.
- ❖ Selama Perang Dunia Kedua, dehidrogenasi katalitik butana melalui katalis kromium–alumina dipraktikkan untuk menghasilkan butena yang dimerisasi menjadi okten dan dihidrogenasi menjadi oktan untuk menghasilkan bahan bakar penerbangan beroktan tinggi.



TINJAUAN THERMODINAMIKA DEHIDROGENASI

- ❖ Dehidrogenasi adalah proses yang sangat endotermik, dan dengan demikian, merupakan reaksi terbatas terhadap kesetimbangan.
- ❖ Aspek penting dari dehidrogenasi termasuk mencapai kesetimbangan atau konversi mendekati kesetimbangan sekaligus mengurangi reaksi samping dan pembentukan kokas.



REAKSI DEHIDROGENASI

- ❑ Reaksi dehidrogenasi dengan adanya oksigen dilakukan dengan katalisis perak untuk mengubah alkohol menjadi aldehida yang sesuai.
- ❑ Jenis reaksi dapat diperluas untuk menyiapkan bahan kimia adi menggunakan katalisis perak dengan hasil yang baik.
- ❑ Sebaliknya, reaksi dehidrogenasi dapat dilakukan tanpa adanya oksigen pada katalis platina atau paladium untuk mengaromatisasi senyawa tersubstitusi sikloheksil atau sikloheksenil.
- ❑ Jadi, di bidang kimia halus p-cymene diperoleh melalui dehidrogenasi batu kapur dengan rendemen 67% pada katalis Pd yang didukung karbon aktif.

Good place

A wonderful serenity has taken possession of my entire soul.

- Reaksi dehidrogenasi bersifat endotermik dan memerlukan masukan panas yang sesuai.
- Reaksi dehidrosiklisasi lebih lambat dibandingkan dehidrogenasi per detik, yang memerlukan suhu lebih tinggi dan merupakan reaksi tersulit dalam reformasi katalitik.
- Hydrocracking bersifat eksotermik dan disukai pada suhu tinggi dan tekanan hidrogen tinggi.
- Dalam dehidrogenasi, tekanan meningkat dan konversi menurun.
- Dehidrogenasi juga lebih disukai pada suhu tinggi.

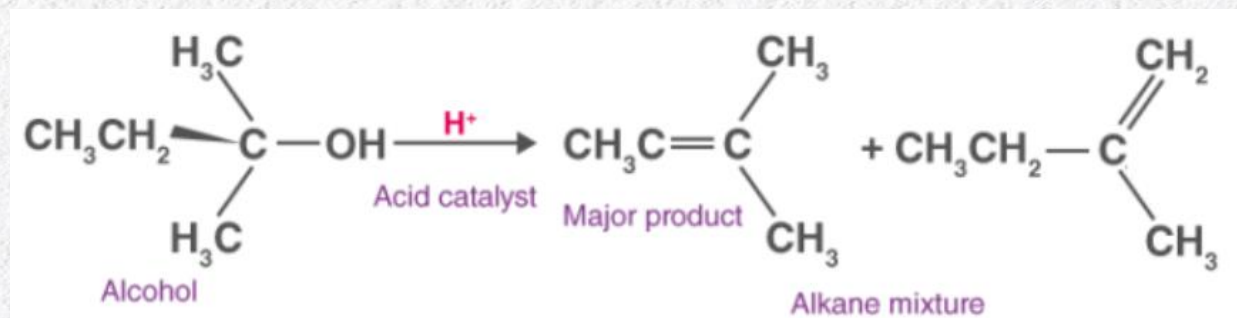


- ✓ Dehidrogenasi sikloheksana, mirip dengan reaksi dehidrogenasi lainnya, merupakan reaksi endotermik dan setimbang, yang berarti konversinya terbatas pada termodinamika dan meningkat seiring suhu.
- ✓ Peningkatan suhu berarti konsumsi energi yang lebih tinggi dan peningkatan reaksi samping dan pembentukan kokas.
- ✓ Mengingat penghilangan hidrogen dari sisi reaksi menyebabkan peningkatan konversi, reaktor membran merupakan kandidat potensial untuk reaksi ini.



MEKANISME REAKSI DEHIDROGENASI

- ❖ Jika Raney-Ni, Al(i-ORr)_3 , atau alumina tidak ada dalam campuran katalitik, reaksi dehidrogenasi alkohol sekunder menjadi keton tidak terjadi.
- ❖ Ketika Raney-Ni disubstitusi dengan garam Ni(II) lainnya misal NiCl_2 atau kompleks misal $\text{Ni(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, tidak ada reaksi yang terjadi.
- ❖ Dehidrasi alkohol mengikuti mekanisme tiga langkah:
 - ✓ Pembentukan alkohol terprotonasi
 - ✓ Pembentukan karbokation
 - ✓ Pembentukan alkena

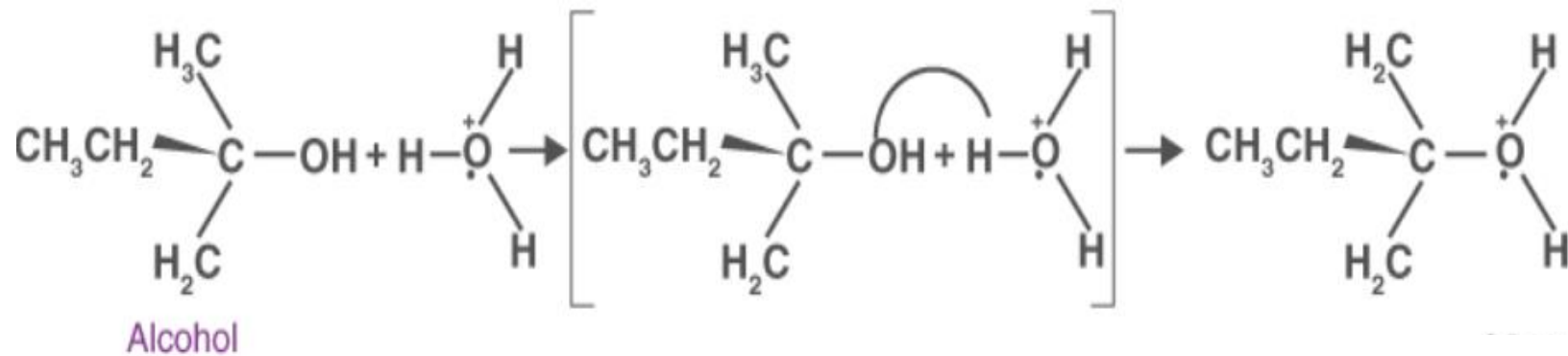


Mekanisme Dehidrasi Alkohol:

- ❖ Dehidrasi alkohol dapat mengikuti mekanisme E1 atau E2.
- ❖ Untuk alkohol primer, reaksi eliminasi mengikuti mekanisme E2 sedangkan untuk reaksi eliminasi alkohol sekunder dan tersier mengikuti mekanisme E1.
- ❖ Umumnya, ini mengikuti mekanisme tiga langkah.

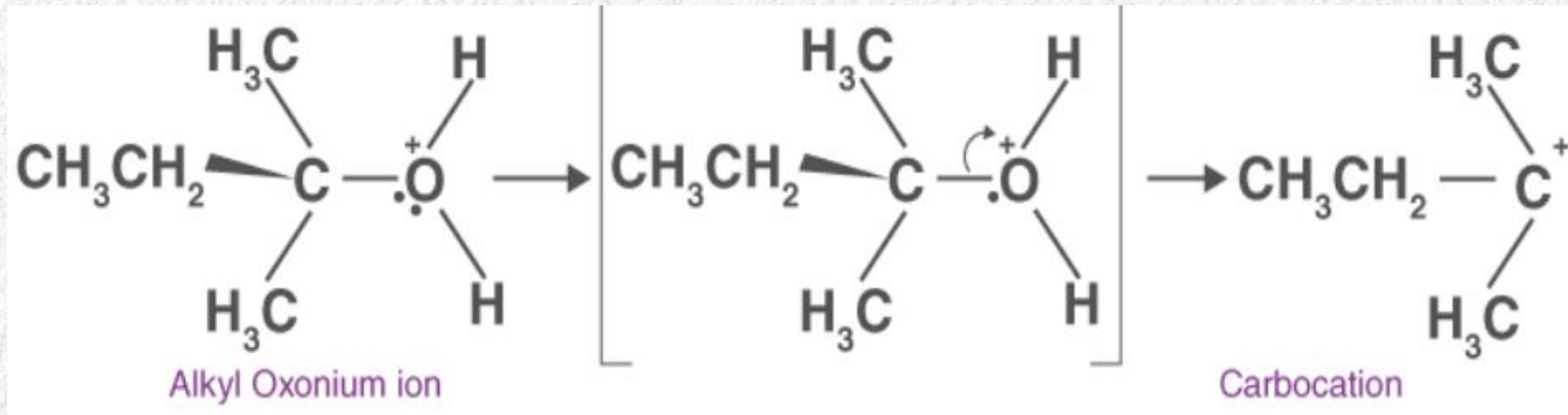
Pembentukan alkohol terprotonasi:

- ✓ Pada langkah ini, alkohol ditindaklanjuti oleh asam protik.
- ✓ Karena adanya pasangan elektron bebas pada atom oksigen, ia bertindak sebagai basa Lewis.
- ✓ Protonasi oksigen alkoholik terjadi sehingga menjadikannya gugus pergi yang lebih baik.
- ✓ Ini adalah langkah reversibel yang terjadi dengan sangat cepat.



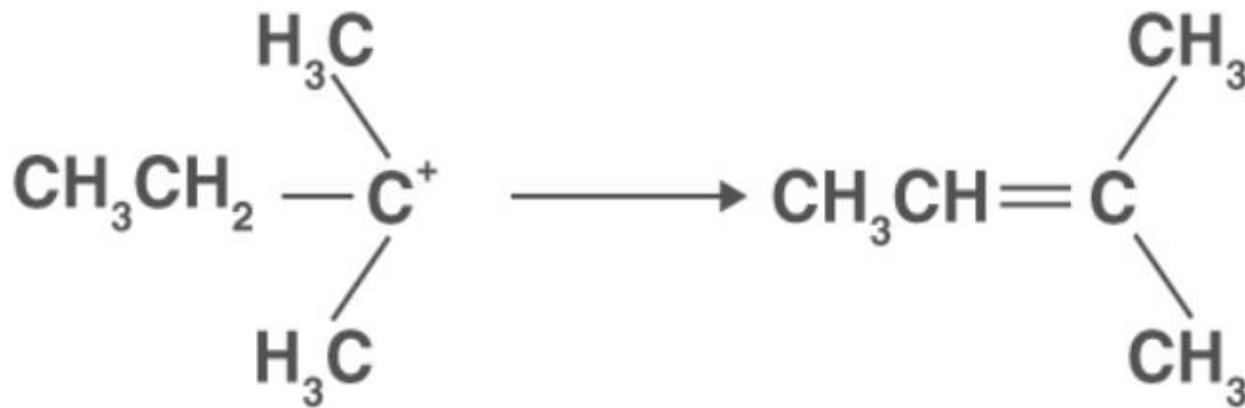
Pembentukan karbokation:

- Pada langkah ini, ikatan CO terputus menghasilkan karbokation.
- Langkah ini merupakan langkah paling lambat dalam mekanisme dehidrasi suatu alkohol.
- Oleh karena itu, pembentukan karbokation dianggap sebagai langkah penentu laju.



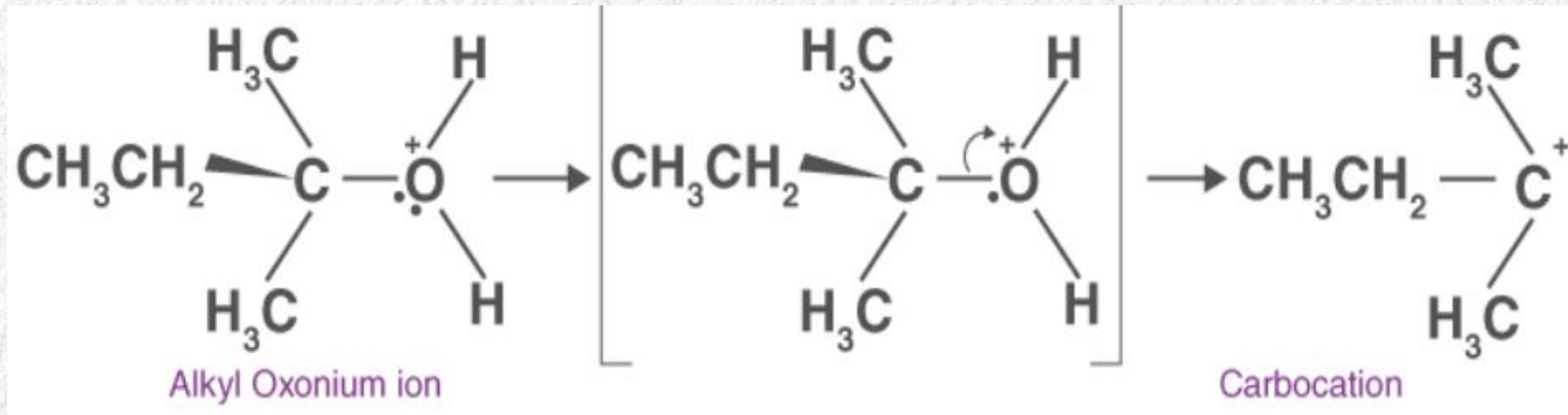
Pembentukan alkena:

- Ini adalah langkah terakhir dalam dehidrasi alkohol.
- Di sini proton yang dihasilkan dihilangkan dengan bantuan basa.
- Atom karbon yang berdekatan dengan karbokation memutus ikatan C-H yang ada membentuk C=C. Dengan demikian, alkena terbentuk.



Pembentukan karbokation:

- Pada langkah ini, ikatan CO terputus menghasilkan karbokation.
- Langkah ini merupakan langkah paling lambat dalam mekanisme dehidrasi suatu alkohol.
- Oleh karena itu, pembentukan karbokation dianggap sebagai langkah penentu laju.



DEHIDROGENASI HIDROKARBON

Commercial Dehydrogenation Processes for Alkanes.⁷

	Catofin	FBD	Linde PDH	UOP oleflex	STAR
Reactor design	Adiabatic fixed-bed reactors	Fluidized-bed reactor	Isothermal fixed bed	Adiabatic moving bed	DH reactor + adiabatic oxyreactor
Catalyst type	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ alkali promoter	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , Pt/Sn on Zirconia	Pt/Sn/Al ₂ O ₃ with alkaline promote	Pt/Sn on ZnAl ₂ O ₄ /CaAl ₂ O ₄
Regeneration mode	Air oxidation	Air oxidation	Air oxidation	Air oxidation and reduction in H ₂	Air oxidation and reduction in H ₂
Operation	Cyclical alternation of reaction and regeneration cycles	Catalyst circulates continuously from the bottom of the reactor to the top of the regenerator	Cyclical	Continuous transport of catalysts between regenerator and reaction zone	Cyclical
Temperature (°C)	590–650	550–600	600	550–620	DH: 550–590; ODH: <600
Pressure (bar)	0.3–0.5	1.1–1.5	>1	2–5	DH: 5–6; ODH: <6
Cycle time (min)	15–30	NA	540 h	NA	NA
Conversion (%)	48–65	40	30	25	40
Selectivity (%)	82–87	89	30	89–91	89
Mode of heat supply	Heat formed in the catalyst regeneration	Fuel added during regeneration	Heating of the reactors	Fired furnaces are placed between one reactor and another	Heating of the DH reactor
Licensor/ developer	SüdChemie/ABB Lummus	Snamprogetti-Yarsinetz	Linde (BASF)	UOP Inc.	Uhde

NA = Not Available



Catofin

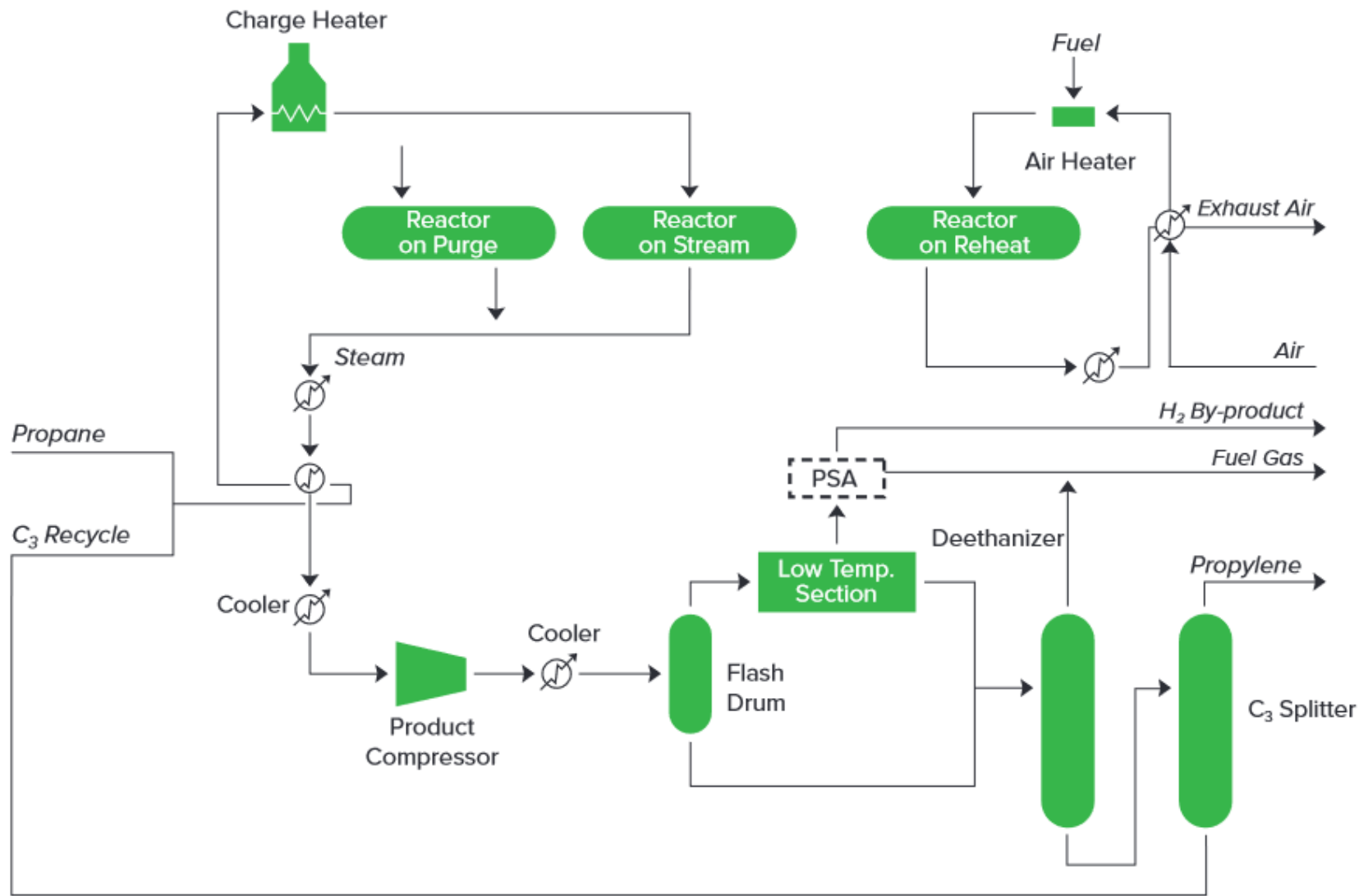
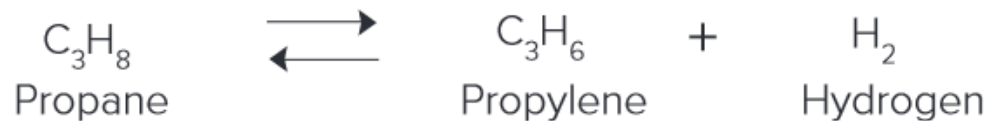


Diagram yang ditunjukkan adalah untuk produksi propilena. Deoiler juga disertakan untuk menolak sejumlah kecil dari C₄ dan material yang lebih berat. Untuk produksi isobutilena, deethanizer dan splitter C₃ diganti dengan a depropanizer. Untuk n-butana menjadi n-butena, limbah reaktor didinginkan dengan sistem minyak quench dan n-butana didaur ulang dari unit alkilasi hilir.

Propane Dehydrogenation



Advantages

Process Features	Process Benefits
High per pass conversion (48-53%) and high catalyst selectivity	Lower investment and operating costs
Single train capability in excess of 900,000 MTA of propylene	Economy of scale
No hydrogen recirculation or dilution steam	Lower investment and operating costs
Fixed bed reactors	Reliable and robust operation with high on-stream factor
No catalyst losses	Environmentally sound design

Performance Characteristics

(Propane Dehydrogenation)

Typical Feedstocks		Product	
	<i>mol %</i>		
Propane	95 min	Propylene	99.6 mol% min
Ethane	2.5 max	Propane	0.5 mol% max
Butane +	2.5 max	Ethylene + Ethane	100 mol ppm max
Sulfur	10 wt ppm max	MAPD	10 mol ppm max
		Carbon Oxides	5 mol ppm max



Sustainability dalam proses dehidrogenasi

- Pertumbuhan luar biasa telah terjadi telah diamati dalam penerapan reaksi dehidrogenatif ke arah yang lebih baik dan berkelanjutan masa depan.
- Perkembangan atau kemajuan proses apa pun menuntut keamanan, keberlanjutan, dan peningkatan efisiensi.



Sustainability dalam proses dehidrogenasi

- Keamanan lingkungan memerlukan minimalisasi:
 - penggunaan bahan kimia berbahaya
 - produksi limbah berbahaya.
- **Penggunaan bahan kimia ramah lingkungan, katalis, dan metode ramah lingkungan** tidak hanya membantu meningkatkan efektivitas proses tetapi juga menjadikannya ramah lingkungan pendekatan yang ramah dan berkelanjutan.



Perspektif serupa tercantum sebagai berikut:

- Pengembangan teknologi katalitik yang ada melalui perancangan teknologi yang lebih selektif dan katalis aktif
- Mengembangkan teknologi dehidrogenasi yang berkelanjutan, ramah lingkungan, dan ramah lingkungan
- Oksidasi hidrogen selektif untuk desain dan pengembangan katalis baru dan mudah proses
- Pengembangan teknik pemisahan membran untuk menghilangkan hidrogen dari produk dehidrogenasi
- Pengembangan teknik dehidrogenasi oksidatif
- Teknik manufaktur yang ramah lingkungan, berkelanjutan, aman dan ramah lingkungan
- Pengembangan katalis baru yang menggantikan logam berbahaya dan oksida logam
- Pengembangan katalis heterogen yang direformasi melalui modifikasi permukaan
- Katalis heterogen-homogen yang efisien dikembangkan untuk dehidrogenasi yang dimodifikasi reaksi.



LOGO

Thanks